

**(54) CARBON BLACK FOR COMPOUNDING WITH RUBBER FOR FUNCTIONAL PART**

- (11) 3-14848 (A) (43) 23.1.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-148853 (22) 12.6.1989  
 (71) TOKAI CARBON CO LTD (72) HIROYUKI HAYASHI(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup>. C08L21/00, C08K3/04, C09C1/48

**PURPOSE:** To prepare a carbon black which has improved dispersion properties and gives a rubber product having a low permanent set, a good surface skin, and a suitable softness by specifying the mode diameter, ratio of the mode diameter to the half value width of the mode diameter, tinting power, and blackness of the carbon black.

**CONSTITUTION:** A highly arom. heavy oil, such as creosote oil or ethylene bottom oil, and an oxidizing agent contg. air or oxygen are fed to a spraying nozzle which comprises an outer barrel nozzle capable of expanding and contracting and equipped with a water-cooled mantle and a central barrel nozzle capable of expanding and contracting and inserted into the outer barrel nozzle. The resulting air current contg. fine particles is introduced into a high-temp. combustion gas in a large-diameter cylindrical reactor having a venturi type throat rectien. Thus is produced a carbon black which is useful in rubber compounding for a functional part, has a mode diameter of 150nm or higher as measured by the centrifugal sedimentation method of aggregates, a ratio of the mode diameter to the half value width of the mode diameter of 1.05 or higher, and a ratio of the blackness to the tinting power of 1.20 or higher.

**© (54) FLEXIBLE POLYPROPYLENE RESIN**

- (11) 3-14851 (A) (43) 23.1.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-307519 (22) 29.11.1989 (33) JP (31) 89p.69307 (32) 23.3.1989  
 (71) IDEMITSU PETROCHEM CO LTD (72) MASAYUKI TSURUOKA(3)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup>. C08L23/10

**PURPOSE:** To prepare a flexible polypropylene resin excellent in the mechanical and melting properties by mixing a boiling heptane-sol. polypropylene and a boiling heptane-insol. polypropylene, each having specified properties, in a specified wt. ratio.

**CONSTITUTION:** 10-90wt.% boiling heptane-sol. atactic polypropylene having a number-average mol.wt. of at least 25000 and a ratio of the wt.-average mol.wt. to the number-average mol.wt. of 7 or lower is mixed with 90-10wt.% boiling heptane-insol. crystalline isotactic polypropylene having a melt index of 0.1-4g/10min to produce a flexible polypropylene resin. the resulting resin, has an elongation at break of 400% or higher, a residual elongation after 100% elongation of 80% or lower, and a ratio of stress at break to stress at yield of 1 or lower, and is useful as a material of an automotive bumper, sheet for construction, and waterstop.

**(54) BLOW MOLDED POLYPROPYLENE CONTAINER**

- (11) 3-14852 (A) (43) 23.1.1991 (19) JP  
 (21) Appl. No. 65-4220 (22) 11.1.1990 (33) JP (31) 89p.79174 (32) 30.3.1989  
 (71) MITSUBISHI KASEI CORP (72) SADANORI SUGA(5)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup>. C08L23/10/(C08L23/10, C08L23/20)

**PURPOSE:** To prepare a blow molded container having an excellent transparency and low odor and suitable for food packaging by blow molding a propylene polymer compsn. contg. a specified amt. of a 3-methylbutene-1 polymer.

**CONSTITUTION:** A propylene polymer compsn. contg. 0.0001-10wt.% 3-methylbutane-1 polymer is obtd. e.g. by mixing the 3-methylbutene-1 polymer with a propylene (co)polymer. The compsn. is blow molded to give a container. The higher the crystallinity of the 3-methylbutene-1 polymer, the larger the improvement in the optical properties, and a pref. 3-methylbutene-1 polymer is one which has an m.p. of 300°C or higher and a heat of fusion of about 9cal/g or higher.

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-14851

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)1月23日

C 08 L 23/10

LCD

7107-4J

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全17頁)

⑭ 発明の名称 軟質ポリプロピレン樹脂

⑮ 特 願 平1-307519

⑯ 出 願 平1(1989)11月29日

優先権主張 ⑰ 平1(1989)3月23日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 平1-69307

⑳ 発 明 者 鶴 岡 雅 之 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油化学株式会社内  
 ㉑ 発 明 者 大 西 隆 夫 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油化学株式会社内  
 ㉒ 発 明 者 楠 山 英 夫 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油化学株式会社内  
 ㉓ 発 明 者 菅 原 昭 伸 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油化学株式会社内  
 ㉔ 出 願 人 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
 ㉕ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎

9月 糸田 重雄

1. 発明の名称 軟質ポリプロピレン樹脂

2. 特許請求の範囲

1 (A) 数平均分子量( $\bar{M}_n$ )が25,000以上で、かつ重量平均分子量( $\bar{M}_w$ )と数平均分子量( $\bar{M}_n$ )との比 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が7以下の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレン10~90重量%と(B)メルトインデックスが0.1~4g/10分の沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレン90~10重量%とから成る軟質ポリプロピレン樹脂。

1 破断伸び( $T_b$ )が400%以上、100%伸長後の残留伸び( $PS_{100}$ )が80%以下、及び破断時応力( $M_b$ )と降伏時応力( $M_v$ )との比 $M_b/M_v$ が1.0以上である請求項1記載の軟質ポリプロピレン樹脂。

3 (a) 極限粘度 $[\eta]$ が1.2dl/g以上の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレン10~90重量%と(b)極限粘度 $[\eta]$ が0.5~9.0dl/gの沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレン

90~10重量%とから成る軟質ポリプロピレン樹脂。

4  $^{13}\text{C}$ -核磁気共鳴吸収法によるペンタッド分率において、rrrr/1-mmmmが20%以上であり、かつ示差走査熱量測定法により求めた融解ピーク温度( $T_m$ )及び融解エンタルピー( $\Delta H$ )が、それぞれ150℃以上及び100J/g以下である請求項3記載の軟質ポリプロピレン樹脂。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規な軟質ポリプロピレン樹脂に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、熱可塑性エラストマーとしての力学的特性を有し、かつ熔融特性に優れ、熱可塑性エラストマー材料として、好適な軟質ポリプロピレン樹脂、及び架構処理を施さなくても部分架構タイプのオレフィン系熱可塑性エラストマー(TPO)に匹敵する力学的特性を有し、かつコスト的に有利で熱可塑性エラストマー材料として好適な軟質ポリプロピ

レン樹脂に関するものである。

〔従来の技術〕

近年、熱可塑性エラストマーは、ゴムとプラスチックの狭間を埋める新しい材料として、また省エネルギー・省資源タイプのエラストマーとして、特に加硫ゴムの代替として、例えばバンパー、サイドモールなどの自動車部品をはじめ、工業機械部品、電気部品、土木・建材用シート、止水材などに広く使用されている。

このような熱可塑性エラストマーとしては、部分架橋タイプのオレフィン系熱可塑性エラストマー(TPO)が、熱可塑性エラストマーとしての優れた力学的特性を有することから、広く用いられている。しかしながら、このTPOを製造するには、一般にポリプロピレンとエチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)を、過酸化物の存在下に混練するなど、操作が煩雑で、かつ過酸化物の使用が必要であるため、得られるTPOはコスト高になるのを免れない。

したがって、前記TPOに類似した力学的特

性などを有する重合体を重合段階で製造することで、低コスト化を図ることが、これまで種々試みられてきた。例えばプロピレン-ヘキセン共重合体(特開昭49-53983号公報、特公昭62-19444号公報)、弾性ポリプロピレン(特開昭61-179247号公報)などが提案されている。しかしながら、これらの重合体は、いずれも低温特性が不十分であるという欠点を有している。

また、ポリプロピレンの低温特性の改良のために、プロピレン/エチレン-プロピレンの二段重合法がよく知られているが(例えば特開昭57-50804号公報)、この方法では、柔軟性と実用性のある引張強さを兼ね備えた重合体を製造することは困難である。

他方、ポリプロピレンは、工業的にはチーグラ-系触媒を用いて製造されているが、この場合、主として結晶性のアイソタクチックポリプロピレンが生成し、約10~15%のアタクチックポリプロピレンが副生する。このアタクチック

ポリプロピレンは、数平均分子量( $\bar{M}_n$ )が約10,000程度と低く、その実用的価値が乏しいものであった。

ところで、本発明者らは、先に、マグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体を必須成分とする固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物とアルコキシ基含有芳香族化合物との組合せから成る触媒系を用いてプロピレンを重合させることにより、高分子量のアタクチックポリプロピレンが容易に得られることを見出した(特開昭63-243106号公報)。この方法により得られるアタクチックポリプロピレンは、沸騰ヘプタンに可溶性であって、分子量が、通常25,000~100,000程度と高く、かつ分子量分布も比較的狭いという特徴を有している。このアタクチックポリプロピレンは、ゴム状弾性体としての性質と優れた熔融特性を有しているが、機械的強度が十分ではなく、単独では成形材料としての用途の制限を免れないという問題がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、このような事情のもとで、熱可塑性エラストマーとしての良好な力学的特性を有し、かつコスト的に有利であって、例えば自動車分野におけるバンパー、土木・建築分野における建材用シートや止水材などに好適に用いられる熱可塑性エラストマー材料を提供することを目的としてなされたものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは前記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の分子量と分子量分布を有するアタクチックポリプロピレンと特定のメルトインデックスを有する結晶性のアイソタクチックポリプロピレンとを、所定の割合で含有して成る軟質ポリプロピレン樹脂、及び特定の極限粘度を有するアタクチックポリプロピレン成分と特定の極限粘度を有するアイソタクチックポリプロピレン成分とを所定の割合で含有する軟質ポリプロピレン樹脂が、その目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、第1の発明は、(A)数平均分子量( $\bar{M}_n$ )が25,000以上で、かつ重量平均分子量( $\bar{M}_w$ )と数平均分子量( $\bar{M}_n$ )との比 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が7以下の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレン10~90重量%と(B)メルトインデックスが0.1~4g/10分の沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレン90~10重量%とから成る軟質ポリプロピレン組成物を提供するものであり、第2の発明は、(a)極限粘度 $[\eta]$ が1.2dl/g以上の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレン10~90重量%と(b)極限粘度 $[\eta]$ が0.5~9.0dl/gの沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレン90~10重量%とから成る軟質ポリプロピレン樹脂を提供するものである。

なお、第1の発明で用いるアタクチックポリプロピレンに類似している弾性ポリプロピレンが開示されているが(特開昭54-40889号公報)、この弾性ポリプロピレンは、第1の発明で用いるアタクチックポリプロピレンが通常のポリプロピレン用工業触媒を修飾するだけで容易に製造しう

しくは2~6の範囲にあるものが用いられる。該 $\bar{M}_n$ が25,000未満のものや $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 比が7を超えるものでは得られる樹脂における該アタクチックポリプロピレンの力学的特性への寄与効果が十分に発揮されず、得られる樹脂の破断時応力( $M_b$ )と降伏時応力( $M_v$ )との比が1.0未満になったり、100%伸長後の残留伸び( $PS_{100}$ )が80%を超えたりして、本発明の目的が達せられない。

該(A)成分のアタクチックポリプロピレンはプロピレンの単独重合体であってもよいし、プロピレン単位と40重量%以下、好ましくは30重量%以下の他の炭素数2~30の $\alpha$ -オレフィン単位とを含有するプロピレン共重合体であってもよい。また、このアタクチックポリプロピレンは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

このような(A)成分のアタクチックポリプロピレンは公知の方法(特開昭63-243106号公報)によって製造することができる。例えば

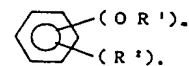
るのに対し、極めて特異な、しかも性能の不十分の触媒を用いることによってのみ製造しようという問題がある。

以下、本発明を詳細に説明する。

第1の発明の軟質ポリプロピレン樹脂は、熱可塑性エラストマーとして、バンパーやシートなどに用いるためには、破断伸び( $T_b$ )が400%以上、好ましくは500~700%、100%伸長後の残留伸び( $PS_{100}$ )が80%以下、好ましくは50~75%、及び破断時応力( $M_b$ )と降伏時応力( $M_v$ )との比 $M_b/M_v$ が1.0以上、好ましくは1.5~3.5の範囲にあることが重要である。これらの力学的特性が前記範囲を逸脱すると本発明の目的が十分に達せられない。

該樹脂においては、(A)成分のアタクチックポリプロピレンとして、沸騰ヘプタンに可溶性であって、数平均分子量( $\bar{M}_n$ )が25,000以上、好ましくは30,000~60,000の範囲にあり、かつ重量平均分子量( $\bar{M}_w$ )と数平均分子量( $\bar{M}_n$ )との比 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が7以下、好ま

(イ)マグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体を必須成分として含有する固体触媒成分、(ロ)有機アルミニウム化合物、及び(ハ)一般式



... (I)

(式中の $R'$ は炭素数1~20のアルキル基、 $R'$ は炭素数1~10の炭化水素基、水酸基又はニトロ基、 $m$ は1~6の整数、 $n$ は0又は1~(6-m)の整数である)

で表されるアルコキシ基含有芳香族化合物の組み合わせから成る触媒の存在下、プロピレンを重合させることにより、所望のアタクチックポリプロピレンを得ることができる。

前記(イ)固体触媒成分の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、例えばマグネシウムジクロリドなどのマグネシウムジハライド、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、マグネシウムのカルボン酸塩、ジェトキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム、

アリロキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、アリロキシマグネシウムハライド、エチルブチルマグネシウムなどのアルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライド、あるいは有機マグネシウム化合物と電子供与体、ハロシラン、アルコキシシラン、シラノール及びアルミニウム化合物などとの反応物などを挙げることができるが、これらの中でマグネシウムハライド、アルコキシマグネシウム、アルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライドが好適である。また、これらのマグネシウム化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、該チタン化合物としては、例えばテトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラシクロヘキシロキシチタン、テトラフェノキシチタンなどのテトラアルコキシチタン、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタンなどのテトラハロゲン化チタン、

メトキシチタニウムトリクロリド、エトキシチタニウムトリクロリド、プロポキシチタニウムトリクロリド、*n*-ブトキシチタニウムトリクロリド、エトキシチタニウムトリプロミドなどのトリハロゲン化アルコキシチタン、ジメトキシチタニウムジクロリド、ジエトキシチタニウムジクロリド、ジプロポキシチタニウムジクロリド、ジ-*n*-プロポキシチタニウムジクロリド、ジエトキシチタニウムジプロミドなどのジハロゲン化ジアルコキシチタン、トリメトキシチタニウムクロリド、トリエトキシチタニウムクロリド、トリプロポキシチタニウムクロリド、トリ-*n*-ブトキシチタニウムクロリドなどのモノハロゲン化トリアルコキシチタンなどが挙げられるが、これらの中で高ハロゲン含有チタン化合物、特に四塩化チタンが好適である。これらのチタン化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

さらに該電子供与体は、酸素、窒素、リン、イオウ、ケイ素などを含有する有機化合物であり、

基本的にはプロピレンの重合に際し、規則性を向上させるものが用いられる。このような電子供与体としては、例えばエステル類、チオエステル類、アミン類、アミド類、ケトン類、ニトリル類、ホスフィン類、エーテル類、チオエーテル類、酸無水物、酸ハライド類、酸アミド類、アルデヒド類、有機酸類などを挙げることができる。

具体的には、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジベンジルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ベンジルトリメトキシシランなどの有機ケイ素化合物、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジプロピルフタレート、ジイソブチルフタレート、メチルエチルフタレート、メチルプロピルフタレート、メチルイソブチルフタレート、エチルプロピルフタレート、エチルイソブチルフタレート、プロピルイソブチルフタレート、

ジメチルテレフタレート、ジエチルテレフタレート、ジプロピルテレフタレート、ジイソブチルテレフタレート、メチルエチルテレフタレート、メチルプロピルテレフタレート、メチルイソブチルテレフタレート、エチルプロピルテレフタレート、エチルイソブチルテレフタレート、プロピルイソブチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、ジエチルイソフタレート、ジプロピルイソフタレート、ジイソブチルイソフタレート、メチルエチルイソフタレート、メチルプロピルイソフタレート、メチルイソブチルイソフタレート、エチルプロピルイソフタレート、エチルイソブチルイソフタレート及びプロピルイソブチルイソフタレートなどの芳香族ジカルボン酸ジエステル、ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、クロロ酢酸メチル、ジクロロ酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、ビバリン酸エチル、マレイン酸ジメチル、シクロヘキサノカルボン酸エチ

ル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、p-ブトキシ安息香酸エチル、o-クロロ安息香酸エチル及びナフトエ酸エチルなどのモノエステル、 $\gamma$ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどの炭素数2~18のエステル類、安息香酸、p-オキシ安息香酸などの有機酸類、無水コハク酸、無水安息香酸、無水p-トルイル酸などの酸無水物類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンの炭素数3~15のケトン類、アセトアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフタルアルデヒドなどの炭素数2~15のアルデヒド類、アセチルクロリド、ベンジルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2~15の酸ハライド類、メチルエーテル、エチ

ルエーテル、イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、t-ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、エチレングリコールブチルエーテルなどの炭素数2~20の対称又は非対称エーテル類、酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類、トリブチルアミン、N,N'-ジメチルピペラジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、2,2'-アゾビス(2-エチルプロパン)、2,2'-アゾビス(2-メチルペンタン)、 $\alpha,\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサノカルボン酸)、(1-フェニルメチル)-アゾジフェニルメタン、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-トリロキシペンタンニトリルなどのアゾ結合に立体障害置換基が結合して成るアゾ化合物などが挙げら

れ、これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中で、エステル類、エーテル類、ケトン類及び酸無水物が好ましく、特に、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソブチルなどの芳香族ジカルボン酸ジエステル、安息香酸、p-メトキシ安息香酸、p-エトキシ安息香酸、トルイル酸などの芳香族モノカルボン酸の炭素数1~4のアルキルエステルなどが好適である。芳香族ジカルボン酸ジエステルは、触媒活性及び活性持続性を向上させると共に、得られる重合体の立体規則性を増大させるので特に好ましい。

該(イ)固体触媒成分は、公知の方法(特開昭53-43094号公報、特開昭55-135102号公報、特開昭55-135103号公報、特開昭56-18606号公報)、例えば(1)マグネシウム化合物又はマグネシウム化合物と電子供与体との錯化合物を、電子供与体及び所望に応じて用いられる粉砕助剤などの存在下に粉砕して、チタン化合物と反応させる方法、

(2)還元能を有しないマグネシウム化合物の液状物と液状チタン化合物とを、電子供与体の存在下において反応させて、固体状のチタン複合体を析出させる方法、(3)前記(1)又は(2)で得られたものにチタン化合物を反応させる方法、(4)前記(1)又は(2)で得られたものに、さらに電子供与体及びチタン化合物を反応させる方法、(5)マグネシウム化合物又はマグネシウム化合物と電子供与体との錯化合物を、電子供与体、チタン化合物及び所望に応じて用いられる粉砕助剤などの存在下で粉砕したのち、ハロゲン又はハロゲン化合物で処理する方法、(6)前記(1)~(4)で得られた化合物をハロゲン又はハロゲン化合物で処理する方法、などによって調製することができる。

さらに、これら以外の方法(特開昭56-166205号公報、特開昭57-63309号公報、特開昭57-190004号公報、特開昭57-300407号公報、特開昭58-47003号公報)によっても、該(イ)固体触

媒成分を調製することができる。

また、周期表Ⅱ～Ⅳ族に属する元素の酸化物、例えば、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムなどの酸化物又は周期表Ⅱ～Ⅳ族に属する元素の酸化物の少なくとも1種を含む複合酸化物、例えば、シリカアルミナなどに前記マグネシウム化合物を担持させた固形物と電子供与体とチタン化合物とを、溶媒中で、0～200℃、好ましくは10～150℃の範囲の温度において2分～24時間接触させることにより固体触媒成分を調製することができる。

また、該固体触媒成分の調製に当たり、溶媒としてマグネシウム化合物、電子供与体及びチタン化合物に対して不活性な有機溶媒、例えば、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、あるいは炭素数1～12の飽和又は不飽和の脂肪族、脂環式及び芳香族炭化水素のモノ及びポリハロゲン化合物などのハロゲン化炭化水素などを使用することができる。

のジアルキルアルキルモノハライド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウムセスキハライドなどを好適に使用することができる。これらのアルミニウム化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

さらに、(ハ)成分として用いられる前記一般式(1)で表されるアルコキシ基含有芳香族化合物としては、例えばm-メトキシトルエン、o-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、ビニルアニソール、p-(1-プロペニル)アニソール、p-アリルアニソール、1,3-ビス(p-メトキシフェニル)2-1-ペンテン、5-アリル-2-メトキシフェノール、4-アリル-2-メトキシフェノール、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンジルアルコール、メトキシベンジルアルコール、ニトロアニソール、ニトロフェネトールなどのモノアルコキシ化合物、o-ジメトキシベンゼン、m-ジメトキシベンゼン、p-ジメ

このようにして調製された(イ)固体触媒成分の組成については、通常マグネシウム/チタン原子比が2～100、ハロゲン/チタン原子比が5～200、電子供与体/チタンモル比が0.1～1.0の範囲にある。

前記触媒において、(ロ)成分として用いられる有機アルミニウム化合物としては、一般式



(式中のR<sup>1</sup>は炭素数1～10のアルキル基、Xは塩素、臭素などのハロゲン原子、pは1～3の数である)

で表される化合物を用いることができる。このようなアルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジオクチルアルミニウムモノクロリドなど

トキシベンゼン、3,4-ジメトキシトルエン、2,6-ジメトキシフェノール、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼンなどのジアルコキシ化合物及び1,3,5-トリメトキシベンゼン、5-アリル-1,2,3-トリメトキシベンゼン、5-アリル-1,2,4-トリメトキシベンゼン、1,2,3-トリメトキシ-5-(1-プロペニル)ベンゼン、1,2,4-トリメトキシ-5-(1-プロペニル)ベンゼン、1,2,3-トリメトキシベンゼン、1,2,4-トリメトキシベンゼンなどのトリアルコキシ化合物などが挙げられるが、これらの中でジアルコキシ化合物及びトリアルコキシ化合物が好適である。これらのアルコキシ基含有化合物は、1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

各触媒成分の使用量については、通常(イ)成分は、Ti原子に換算して、反応容積1ℓ当たり0.0005～1mモルとなるように、(ロ)成分は、(ロ)成分/Tiモル比が1～3000、好ましくは40～800になるように用いられ、

かつ(ハ)成分は(ハ)成分/TIモル比が0.01~500、好ましくは1~300になるように用いられる。

該アタクチックポリプロピレンを製造するには、反応系に前記触媒成分を加え、次いでこの系にプロピレンを導入すればよい。前記(イ)、(ロ)及び(ハ)成分をそれぞれ所定量混合し、接触させたのち、ただちにプロピレンを導入し、重合を開始させることもできるが、接触後0.2~3時間程度熟成させたのち、プロピレンを導入して重合させてもよい。

この重合形式については、特に制限はなく、溶液重合法、懸濁重合法、気相重合法など、いずれの方式を用いることができるし、また、連続重合法、非連続重合法のいずれも可能である。特に、効率及び品質上の点から溶液連続重合法及び懸濁連続重合法が好ましい。

さらに、該重合反応における反応条件については、プロピレン圧は通常1~50 kg/cm<sup>2</sup>・G、反応温度は、通常20~200℃、好ましくは

このようにして、第1発明の軟質ポリプロピレン樹脂において(A)成分として用いられる高分子量で、かつ比較的分子量分布の狭いアタクチックポリプロピレンを得ることができる。

該樹脂においては、(B)成分として、メルトインデックス(MI)が0.1~4 g/10分の沸騰ヘプタン不溶性の結晶性アイソタクチックポリプロピレンが用いられる。このメルトインデックスが0.1 g/10分未満では熔融特性が低く、射出成形などが困難になるし、4 g/10分を超えると機械的性質が不十分となって成形材料として不適となる。

この(B)成分のアイソタクチックポリプロピレンは、アイソタクチックの立体規則性を有するプロピレン単重合体であってもよいし、該立体規則性を有するプロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であってもよい。この共重合体に用いられる他の $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数2~8のもの、例えばエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オク

テン-1などが好ましく、中でもエチレン及びブテン-1が好適である。また該共重合体としては、前記の他の $\alpha$ -オレフィン単位を通常40重量%以下、好ましくは30重量%以下含有するブロック共重合体やランダム共重合体が用いられる。

該(B)成分のアイソタクチックポリプロピレンの好ましいものとしては、プロピレン単重合体、及びエチレン単位1~30重量%、好ましくは3~25重量%を含有するプロピレンとエチレンとのランダム共重合体又はブロック共重合体が挙げられる。このようなアイソタクチックポリプロピレンの製造方法については特に制限はなく、従来結晶性ポリプロピレンの製造に慣用されている方法の中から任意の方法を選択して用いることができる。

本発明の軟質ポリプロピレン樹脂においては、この(B)成分のアイソタクチックポリプロピレンは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、前記(A)成分のアタクチックポリプロピレンと(B)成分のアイ



ソクタクチックポリプロピレンは、(A)成分の含有量が10~90重量%、好ましくは25~80重量%で、(B)成分の含有量が90~10重量%、好ましくは75~20重量%になるような割合で用いられる。該(A)成分の含有量が10重量%未満では、樹脂の降伏時応力( $M_v$ )が大きくなりすぎて、破断時応力( $M_b$ )と降伏時応力( $M_v$ )との比 $M_b/M_v$ が1.0未満となり、かつ100%伸長後の残留伸び $PS_{100}$ も80%より大きくなって、本発明の目的が達せられないし、一方90重量%を超えると破断時応力( $M_b$ )が小さくなりすぎて、該 $M_b/M_v$ 比が1.0未満となり、かつ機械的強度が低下し、本発明の目的が達せられない。

本発明の軟質ポリプロピレン樹脂には、所望に応じ各種添加剤、補強材、充填剤、例えば耐熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、帯電防止剤、滑剤、核剤、離燃剤、顔料や染料、ガラス繊維、炭素繊維、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレーなどを、本発明の目的が損なわれ

1.0~6.0dl/gの沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレンとから成り、かつ該沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレンと沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレンの含有量が、それぞれ10~90重量%及び90~10重量%、好ましくは25~70重量%及び75~30重量%の範囲にあることが必要である。

前記沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレンの極限粘度 $[\eta]$ が1.2dl/g未満では破断時応力が低く、ゴム弾性が損なわれるおそれがある。また、この沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレンの含有量が10重量%未満では柔軟性が損なわれるおそれがあるし、90重量%を超えると十分な機械的強度が得られない傾向がみられる。一方、沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレンの極限粘度 $[\eta]$ が0.5dl/g未満では耐衝撃性に著しく劣るし、9.0dl/gを超えると成形が困難になる傾向がみられる。なお、該極限粘度 $[\eta]$ は、温度135℃のデカリン溶液中で測定した値である。本発明の軟質ポリプロピレン樹脂は、 $^{13}\text{C}$ -核

ない範囲で添加することができる。さらに、その他の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、ゴムなども必要に応じて配合することもできる。

本発明の軟質ポリプロピレン樹脂の調製方法については特に制限はなく、従来ポリプロピレン組成物に慣用されている方法、例えば所要量の前記(A)成分、(B)成分及び必要に応じて用いられる各種添加成分を、ニーダー、ローラー、パンバリミキサーなどの混練機や、一軸又は二軸押出機などを用いて、熔融混練することにより、調製することができる。

さらに、後述する第2の発明の軟質ポリプロピレン樹脂の製造に用いられる気相1段重合法やスラリー1段重合法を用いることもできる。

次に、第2の発明の軟質ポリプロピレン樹脂について説明する。

該軟質ポリプロピレン樹脂は、極限粘度 $[\eta]$ が1.2dl/g以上、好ましくは1.5dl/g以上の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレンと、極限粘度 $[\eta]$ が0.5~9.0dl/g、好ましくは

磁気共鳴吸収法( $^{13}\text{C}$ -NMR)によるペンタッド分率において $r r r r / 1 - m m m m$ が20%以上であり、かつ示差走査熱量測定法(DSC)により求めた融解ピーク温度( $T_m$ )及び融解エンタルピー( $\Delta H$ )が、それぞれ150℃以上及び100J/g以下であるものが特に好適である。該 $r r r r / 1 - m m m m$ が20%未満では耐低溫衝撃性に劣るし、該 $T_m$ が150℃未満では十分な耐熱性が得られず、また、該 $\Delta H$ が100J/g未満では柔軟性が損なわれるなど、熱可塑性エラストマーとしての十分な物性が得られないおそれがある。さらに、本発明の軟質ポリプロピレン樹脂においては、透過型電子顕微鏡での観察で、通常ドメイン構造が観察される。

このような本発明の軟質ポリプロピレン樹脂は、気相1段重合法やスラリー1段重合法などによって製造することができる。気相1段重合法においては、例えば(I)(イ)マグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体を必須成分として含有する固体触媒成分と(ロ)有機ア

ルミニウム化合物と必要に応じて用いられる  
 (ニ) 電子供与体とを組み合わせたものの存在下にオレフィンを予備重合させて成る固体成分、又は較低の損った結晶性ポリプロピレンやポリエチレンなどの結晶性ポリオレフィンパウダーに、前記(イ) 固体触媒成分と(ロ) 有機アルミニウム化合物と必要に応じて用いられる(ニ) 電子供与体(融点 $100^{\circ}\text{C}$ 以上)とを分散させて成る固体成分、あるいはこれらの方法を組み合わせて得られた固体成分、(II) 有機アルミニウム化合物、(III) アルコキシ基含有芳香族化合物及び所望に応じて用いられる(IV) 電子供与体の組合せから成る触媒の存在下に、プロピレンを重合させることにより、所望の軟質ポリプロピレン樹脂が得られる。

前記(I) の固体成分の調製において、オレフィンを予備重合させる方法を用いる場合、オレフィンとして、例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1などの炭素数2~10の $\alpha$ -オレフィンを用い、通常

好ましくは40~800、及び(III) アルコキシ基含有芳香族化合物/(IV) 電子供与体のモル比が0.01~100、好ましくは0.2~100になるように各成分が用いられる。前記(III) アルコキシ基含有芳香族化合物/(I) 固体成分中のTiモル比が0.01未満では所望の物性を有するポリマーが得られにくいし、500を超えると触媒活性が低下する傾向がみられ、またAl/Ti原子比が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不十分となる傾向がみられる。

さらに、この気相1段重合法における重合条件については、重合温度は通常 $40\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $60\sim 75^{\circ}\text{C}$ 、重合圧力は通常 $10\sim 45\text{ kg/cm}^2\cdot\text{G}$ 、好ましくは $20\sim 30\text{ kg/cm}^2\cdot\text{G}$ の範囲で選ばれ、重合時間は5分ないし10時間程度で十分である。この際、ポリマーの分子量調節は、公知の方法、例えば水素濃度を調節するなどの方法によって行うことができる。

一方、スラリー1段重合法においては、2種の触媒系を用いて軟質ポリプロピレン重合体を

$30\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $55\sim 70^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度において、予備重合を行い、好ましくは融点 $100^{\circ}\text{C}$ 以上の結晶性ポリオレフィンを形成させる。この際、触媒系のアルミニウム/チタン原子比は通常0.1~100、好ましくは0.5~5の範囲で選ばれ、また電子供与体/チタンモル比は0~50、好ましくは0.1~2の範囲で選ばれる。

該(I) 固体成分における結晶性ポリオレフィンと(I) 固体触媒成分との割合は、重量比1:30、ないし200:1、好ましくは1:10ないし50:1の範囲にあるのが望ましい。

この気相1段重合法における各触媒成分の使用量については、通常(I) 固体成分はTi原子に換算して、反応容積1ℓ当たり0.0005~1モルとなるように用いられ、また、(III) アルコキシ基含有芳香族化合物/(I) 固体成分中のTiモル比が0.01~500、好ましくは1~300、Al/Ti原子比が1~3000、

製造することができる。第1の触媒系は、通常(I) マグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体を必須成分として含有する固体触媒成分と(ロ) 有機アルミニウム化合物と(ハ) アルコキシ基含有芳香族化合物とを、炭化水素系溶媒を用いて接触させることにより調製することができる。該炭化水素系溶媒としては、例えばヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの炭素数1~12の飽和又は不飽和の脂肪族、芳香族、脂環式炭化水素のモノ又はポリハロゲン化物などのハロゲン化炭化水素などが挙げられ、これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

この触媒系における各成分の使用量については、通常(I) 固体触媒成分は、Ti原子に換算して反応容積1ℓ当たり0.0005~1モルとなるように用いられ、また(ハ) アルコキシ基含有芳香族化合物/(I) 固体触媒成分中のTiモル比が、0.01~500、好ましくは1~300、Al/Ti原子比が1~3000、好ましくは

40～800になるような割合で各成分が用いられる。前記(ハ)アルコキシ基含有芳香族化合物/(イ)固体触媒成分中のTiモル比が0.01未満では所望の物性を有するポリマーが得られにくいし、500を超えると触媒活性が低下する傾向がみられ、またAl/Ti原子比が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不十分となる傾向がみられる。

一方、第2の触媒系は、通常前記(イ)固体触媒成分と(ハ)アルコキシ基含有芳香族化合物とを、(ロ)有機アルミニウム化合物の存在下又は不在下において反応させて(1)固体成分を得、この固体成分と(II)有機アルミニウム化合物とを接触させることにより調製することができる。

該(1)固体成分の調製を(ロ)有機アルミニウム化合物の存在下に行う場合、該有機アルミニウム化合物は、その濃度が通常0.05～100ミリモル/l、好ましくは1～10ミリモル/lになるように用いられる。この濃度が0.05ミリモル/l未満では有機アルミニウム化合物を存

在させた効果が十分に発揮されないし、100ミリモル/lを超えると(イ)固体触媒成分中のチタンの還元が進行し、触媒活性が低下する傾向がみられる。

一方、該(1)固体成分の調製を(ロ)有機アルミニウム化合物の不在下に行う場合、通常(ハ)アルコキシ基含有芳香族化合物/(イ)固体触媒成分中のTiモル比が0.1～200、好ましくは1～50の範囲にあり、かつ(ハ)アルコキシ基含有芳香族化合物の濃度が0.01～10ミリモル/l、好ましくは0.1～2ミリモル/lになるように、各成分が用いられる。該アルコキシ基含有芳香族化合物の濃度が0.01ミリモル/l未満では容積効率が低くて実用的でないし、10ミリモル/lを超えると過反応が生じやすく、触媒活性が低下する傾向がみられる。

前記(1)固体成分を調製する際の反応条件については、反応温度は通常0～150℃、好ましくは10～50℃の範囲で選ばれる。この温度が0℃未満では反応が十分に進行しないし、

150℃を超えると副反応が起こり、触媒活性が低下する傾向がみられる。また、反応時間は温度によって左右されるが、通常1～200分、好ましくは10～60分程度である。

この第2の触媒系における(1)固体成分及び(II)有機アルミニウム化合物の使用量については、(1)固体成分は、通常Ti原子に換算して反応容積1l当たり、0.0005～1モルとなるように用いられ、またAl/Ti原子比が通常1～3000、好ましくは40～800となるような割合で各成分が用いられる。Al/Ti原子比が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不十分となる傾向がみられる。

このようにして調製された前記第1の触媒系又は第2の触媒系を用いてスラリー1段重合法により、本発明の軟質ポリプロピレン重合体を製造する場合、反応温度は、通常0～200℃、好ましくは60～100℃の範囲で選ばれ、反応圧力は、通常1～50kg/cm<sup>2</sup>・Gの範囲で選ばれる。重合時間は5分ないし10時間程度で十分である。

また、この際、ポリマーの分子量調節は、公知の方法、例えば水素濃度を調節するなどの方法によって行うことができる。

このような気相1段重合法又はスラリー1段重合法により、極限粘度[η]が1.2dl/g以上の沸騰ヘプタン可溶性ポリプロピレン10～90重量%と極限粘度[η]が0.5～9.0dl/gの沸騰ヘプタン不溶性ポリプロピレン90～100重量%とから成る本発明の軟質ポリプロピレン樹脂を得ることができる。

前記気相1段重合法及びスラリー1段重合法における触媒に用いられる(イ)固体触媒成分の調製方法、その調製に使用される原料のマグネシウム化合物やチタン化合物、及び触媒の調製に種々使用される有機アルミニウム化合物、アルコキシ基含有芳香族化合物、電子供与体としては、第1の発明の軟質ポリプロピレン樹脂における(A)成分のアタクチックポリプロピレンの製造に用いられる触媒の説明において例示した、(イ)固体触媒成分の調製方法、マグネシウム化合物、チタ

ン化合物、有機アルミニウム化合物、アルコキシ基含有芳香族化合物、電子供与体を、それぞれ挙げることができる。

このようにして得られた本発明の軟質ポリプロピレンは、通常用いられている成形方法により種々の成形品を得、多様な用途に供することができる。

射出成形による場合、軟質であるという特性や良好な造形性、成形性、耐キズつき性、耐低温衝撃性により、自動車外装部品に好適に用いられる。具体的には、バンパー、モール、造形用マッドガード、サイトシールド、スポイラー等である。

中空成形による場合、良好な成形性を利用して、従来のポリプロピレンでは偏肉しがちであった部分、例えばダクトのジャバラ等に好適である。また、深絞り用材料としても好適である。

押出成形による場合、良好な耐衝撃性、耐熱性を利用してエンジンのアンダーカバー用シート等に用いられる。また加工性がよくソフトな感触があることを利用して、自動車内装部品に好適に用

いられる。例えば、天井材やトランクルーム内張、インパネ表皮材等である。また加工性、絶縁性を利用しての弱電部品分野における絶縁シートや耐熱性、耐炭性、耐摩耗性を利用しての電線ケーブル分野におけるフレキシブルコードやブースターケーブル等にも用いられる。さらには土木、建材分野では防水シート、止水材、目地材としての用途もある。

他の樹脂と複層を施せば、種々多様な目的を満足させるシートを得ることもできる。

次に、本発明の軟質ポリプロピレン樹脂における(A)成分のアタクチックポリプロピレンの製造方法の1例を第1図にフローチャートで示す。また本発明の軟質ポリプロピレン樹脂の気相1段重合法による製造方法の1例及びスラリー1段重合法による製造方法の1例を、それぞれ第2図及び第3図にフローチャートで示す。なお、スラリー1段重合法による軟質ポリプロピレン樹脂の製造は、第1図のフローチャートに示す方法によっても行うことができる。

#### [実施例]

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 製造例1 HSP-1及びHIPの製造

##### (1) 固体触媒成分の調製

十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製三ッロフラスコに、精製ヘプタン20ml、 $Mg(OEt)_2$  4g及びフタル酸ジ-n-ブチル1.2gを加え、系内を90℃に保ち、かきまぜながらTiCl<sub>4</sub> 5mlを滴下したのち、さらにTiCl<sub>4</sub> 110mlを追加投入して、110℃に昇温し、2時間反応させ、次いで、80℃の精製ヘプタン100mlで洗浄した。次に、得られた固相部にTiCl<sub>4</sub> 115mlを加え、110℃でさらに2時間反応させた。反応終了後、生成物を精製ヘプタン100mlで数回洗浄して、固体触媒成分とした。

##### (2) プロピレンの重合

1lのステンレス製オートクレーブに、n-

ヘプタン400ml、トリエチルアルミニウム(Alet<sub>3</sub>) 1.0mmol、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン(ADMB) 0.025mmol及び前記で得られた固体触媒成分6mgを添加し、プロピレン圧8kg/cm<sup>2</sup>・G、70℃で2時間重合を行った。次いで、生成したポリマー40g当たりn-ヘプタン4lを加え、攪拌機で2時間、加熱還流したのち、熟ろ過を行い、ろ液からアタクチックポリプロピレンHSP-1を回収した。このHSP-1のM<sub>n</sub>は37,000で、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>比は4.7であった。

一方、前記熟ろ過の残渣を回収し、アイソタクチックポリプロピレンHIPを得た。このHIPのMIは0.43g/10分であった。

#### 製造例2 HSP-2～HSP-4の製造

製造例1において、ADMBの添加量を変えたこと以外は、製造例1と同様にして、第1表に示すM<sub>n</sub>及びM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>比を有するアタクチックポリプロピレンHSP-2、HSP-3及

びHSP-4を製造した。

#### 実施例1

製造例で得たHSP-1 50重量部とHIP 50重量部との混合物に、酸化防止剤としての2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT) 2000重量ppmを添加し、これを内容積30mlのラボプラストミルを用いて、195℃で2分間熔融混練し(回転数70rpm)、軟質ポリプロピレン樹脂を得た。次いで、この混練物のプレス成形品の物性を求めた。その結果を第1表に示す。

#### 実施例2~4、8、9、比較例3、4

実施例1において、HSP-1とHIPの使用量を変えた以外は、実施例1と同様にして実施した。その結果を第1表に示す。

#### 比較例1

実施例1において、HSP-1の代わりに、TiCl<sub>4</sub>/ブチルベンゾエート/MgCl<sub>2</sub>とAlEt<sub>3</sub>とから成る触媒系を用いて得られたHSP-5を用いた以外は、実施例1と同様にし

て実施した。その結果を第1表に示す。

#### 実施例5~7

実施例1において、HSP-1の代わりにHSP-2、HSP-3、HSP-4をそれぞれ用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施した。その結果を第1表に示す。

#### 比較例2

実施例1において、HSP-1の代わりにHSP-6(HSP-1の製造において、重合時に水素を加えたこと以外は、同様な方法で製造したもの)を用いたこと以外は、同様にして実施した。その結果を第1表に示す。

(以下空白)

第 1 表

	組 成					物 性 値				
	(A) 成 分				(B) 成分	T <sub>g</sub>	M <sub>g</sub>	M <sub>v</sub>	M <sub>g</sub> /M <sub>v</sub>	PS <sub>100</sub>
	種 類	Mn	Mw/Mn	量(重量部)	量(重量部)	(%)	(kg/cm <sup>2</sup> )	(kg/cm <sup>2</sup> )		(%)
実施例1	HSP-1	37,000	4.7	50	50	650	260	100	2.6	70
実施例2	HSP-1	37,000	4.7	60	40	670	200	95	2.1	67
実施例3	HSP-1	37,000	4.7	40	60	610	280	120	2.3	72
実施例4	HSP-1	37,000	4.7	75	25	750	145	80	1.8	65
比較例1	HSP-5	16,000	8.7	50	50	800	130	175	0.7	100
実施例5	HSP-2	32,000	5.3	50	50	670	240	105	2.3	71
実施例6	HSP-3	35,000	4.7	50	50	600	260	100	2.6	70
実施例7	HSP-4	41,000	4.5	50	50	690	275	95	2.9	69
比較例2	HSP-6	19,000	4.5	50	50	770	145	165	0.9	100
実施例8	HSP-1	37,000	4.7	25	75	580	300	180	1.7	76
実施例9	HSP-1	37,000	4.7	85	15	820	120	45	2.7	64
比較例3	HSP-1	37,000	4.7	6	94	330	325	365	0.9	100
比較例4	HSP-1	37,000	4.7	97	3	970	70	-	-	64

注 T<sub>g</sub> : 破断時伸び

M<sub>g</sub> : 破断時応力

M<sub>v</sub> : 降伏時応力

PS<sub>100</sub> : 100%伸長後の残留伸び

## 実施例 10

## (1) 固体触媒成分の調製

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製三ッロフラスコに、精製ヘプタン 20 ml、 $Mg(OEt)_2$  4 g 及びフタル酸ジ-n-ブチル 1.2 g を加え、系内を 90 °C に保ち、かきまぜながら  $TiCl_4$  4 ml を滴下したのち、さらに  $TiCl_4$  111 ml を追加投入して、110 °C に昇温し、2 時間反応させ、次いで、80 °C の精製ヘプタン 100 ml で洗浄した。次に、得られた固相部に  $TiCl_4$  115 ml を加え、110 °C でさらに 2 時間反応させた。反応終了後、生成物を精製ヘプタン 100 ml で数回洗浄して、固体触媒成分とした。

## (2) 固体成分 (I) の調製

十分に窒素置換した内容積 2.5 l のガラス製耐圧三ッロフラスコに、精製ヘプタン 1.7 l、 $AlEt_3$  0.07 mol、ジフェニルジメトキシシラン (DPDMS) 0.05 mol 及び前記 (1) で得られた固体触媒成分 120 g を

(沸騰ヘプタン不溶分) 含量は 65 重量%、該 H I P の極限粘度  $[\eta]$  は 4.78 dl/g であった。

さらに  $^{13}C$ -NMR によるペンタッド分率において、 $rrrr/1-mmmm$  は 34.5%、DSC で測定した融解ピーク温度 ( $T_m$ ) 及び融解エンタルピー ( $\Delta H$ ) は、それぞれ 158 °C 及び 62.6 J/g であり、また、透過型電子顕微鏡での観察において、ドメイン構造が観察された。これらの結果を第 2 表に示す。

## 実施例 11 ~ 13、16

所定の割合の H S P 部及び H I P 部が得られるように、ADMB/DPDMS 比を変えた以外は実施例 10 と同様にして、軟質ポリプロピレン樹脂を製造した。その結果を第 2 表に示す。

## 実施例 14

実施例 10 と同様にして、固体触媒成分を調製し、さらに固体成分 (I) を調製した。

5 l のステンレス製耐圧オートクレーブに、ポリプロピレンパウダー 20 g、 $AlEt_3$

加えたのち、系内を 30 °C に保ち、攪拌しながらプロピレンを連続的に供給し、内圧を 0.5 kg/cm<sup>2</sup>・G に保持した。この反応を 1 時間継続したのち、精製ヘプタン 1 l で 5 回洗浄し、固体成分 (I) を調製した。

## (3) 気相 1 段重合

5 l のステンレス製耐圧オートクレーブに、ポリプロピレンパウダー 20 g、 $AlEt_3$  3 mol、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン (ADMB) 0.15 mol、ジフェニルジメトキシシラン (DPDMS) 0.23 mol 及び固体成分 (I) 100 mg ( $Ti$  原子に換算して 0.06 mol) を含むヘプタン溶液 20 ml を加え、系内を 5 分間排気したのち、全圧が 28 kg/cm<sup>2</sup> になるまでプロピレンガスを供給しながら、70 °C で 17 時間気相重合を行い、MI 0.27 の軟質ポリプロピレン樹脂 640 g を得た。この樹脂の H S P (沸騰ヘプタン可溶分) 含量は 35 重量%、該 H S P の極限粘度  $[\eta]$  は 1.95 dl/g であり、H I P

3 mol、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン (ADMB) 0.15 mol 及び前記固体成分 (I) 100 mg ( $Ti$  原子に換算して 0.06 mol) を含むヘプタン溶液 20 ml を加え、系内を 5 分間排気したのち、全圧が 20 kg/cm<sup>2</sup> になるまでプロピレンガスを供給しながら、50 °C で 17 時間気相重合を行い、MI 0.10 の軟質ポリプロピレン樹脂 350 g を得た。この樹脂の H S P (沸騰ヘプタン可溶分) 含量は 41 重量%、該 H S P の極限粘度  $[\eta]$  は 2.98 dl/g であり、H I P (沸騰ヘプタン不溶分) 含量は 59 重量%、該 H I P の極限粘度  $[\eta]$  は 6.14 dl/g であった。

さらに  $^{13}C$ -NMR によるペンタッド分率において、 $rrrr/1-mmmm$  は 29.8%、DSC で測定した融解ピーク温度 ( $T_m$ ) 及び融解エンタルピー ( $\Delta H$ ) は、それぞれ 158 °C 及び 54.1 J/g であり、また、透過型電子顕微鏡での観察において、ドメイン構造が観察された。これらの結果を第 2 表に示す。

## 実施例 15

HSP部の極限粘度 $[\eta]$ が所定の値になるように、重合時の助触媒量を変えた以外は、実施例10と同様にして、軟質ポリプロピレン樹脂を製造した。その結果を第2表に示す。

## 比較例 5~7

所定の割合のHSP部及びHIP部が得られるように、またHSP部の極限粘度 $[\eta]$ が所定の値になるように、重合時の助触媒量などを変えた以外は、実施例10と同様にしてポリプロピレン樹脂を製造した。その結果を第2表に示す。

なお、実施例10~15、比較例5、6で得られた重合体の各物性は次のようにして測定した。

(1) 極限粘度 $[\eta]$ 

温度135℃のデカリン溶液中で測定を行った。

(2)  $T_m$ 及び $\Delta H$ 

Perkin-Elmer社製DSC-7を用いてDSC測定を行い、JIS K-7121に準拠して融解ピークの頂点温度 $T_m$ を求める

なわち、22.5~19.5ppm領域に現れるmmmm~mrrmの各ピークの面積強度比から、ペンタッド分率を測定し、rrrr/1-mmmmを求めた。

なお、テトラメチルシランを標準物質とする各雰囲気のマチル基のケミカルシフトは

mmmm	: 21.86ppm
mmmr	: 21.62ppm
mmrr	: 21.08ppm
mmrm + rrmr	: 20.89ppm
rrrr	: 20.36ppm
mrrm	: 19.97ppm

である。

(以下余白)

とともに、JIS K-7122に準拠して、結晶融解時に吸収される総熱エネルギー量 $\Delta H$ (融解エンタルピー)を求めた。

## (3) ドメイン構造

JEM-100CXII型透過型電子顕微鏡(日本電子社製)を用い、RuO<sub>4</sub>染色法及び超薄切片法により作成した試料について、加速電圧100kV、倍率1000~60000の条件でドメイン構造を観察した。

## (4) rrrr/1-mmmm

JNM-FX-200(日本電子社製、<sup>13</sup>C-核共鳴周波数50.1MHz)を用い、測定モード: プロトン完全デカップリング法、パルス幅: 6.9μs(45°)、パルス繰り返し時間: 3s、積算回数: 10000回、溶媒: 1,2,4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン(90/10Vol%), 試料濃度: 250mg/2.5ml溶媒、測定温度: 130℃の条件にて、<sup>13</sup>C-NMR測定を行い、メチル基の立体規則性によるケミカルシフトの違いにより、す

第 2 表

	ポリマー組成				ポリマー特性			物性値					ドメイン構造 (有:○ 無:×)
	(a) HSP部		(b) HIP部		T <sub>g</sub> /I-mans (%)	T <sub>m</sub> (℃)	ΔH (J/g)	MI (g/10分)	アイソフ 23℃	衝撃強度 <sup>1)</sup> -20℃	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	熱変形温度 (℃)	
	[η](dl/g)	量(wt%)	[η](dl/g)	量(wt%)									
実施例10	1.95	35	4.78	65	34.5	158	62.6	0.27	NB	3.2	5500	60.4	○
実施例11	1.67	80	3.79	20	46.9	156	30.2	0.41	NB	4.5	1000	55.0	○
実施例12	1.70	56	4.37	44	40.2	155	33.9	0.45	NB	3.5	2800	60.1	○
実施例13	1.77	25	4.82	75	32.1	161	80.2	0.03	NB	2.6	7000	65.1	○
実施例14	2.98	41	6.14	59	29.8	158	53.3	0.10	NB	4.0	4500	60.0	○
実施例15	1.66	51	4.33	49	33.3	158	54.1	0.79	NB	3.2	3200	60.3	○
比較例5	0.63	5	4.42	95	2.3	105	110	0.12	1.8	1.4	16500	110	×
比較例6	0.82	56	3.83	44	9.8	154	65.8	0.35	8.5	1.6	2800	50.2	×
実施例16	1.63	15	4.71	85	30.5	166	95.2	0.1	NB	2.8	8500	66.2	○
比較例7	1.77	95	4.01	5	40.3	150	35.2	0.63	NB	7.1	1000	35.0	×

注 1) 単位は kg・cm/cm

## 〔発明の効果〕

本発明によると結晶性のアイソタクチックポリプロピレンに、高分子量で比較的分子量分布の狭いアタクチックポリプロピレンを所定の割合で配合することにより、該アイソタクチックポリプロピレンの力学的性質や硬度などを容易に改良することができ、架橋処理を施さなくても熱可塑性エラストマーとしての良好な力学的特性を有するコスト的に有利な軟質ポリプロピレン樹脂が得られる。

また、本発明によると特定の触媒系を用いて、気相1段重合法又はスラリー1段重合法でポリプロピレンを重合させることにより、架橋処理を施さなくても、部分架橋タイプのオレフィン系熱可塑性エラストマー(TPO)に匹敵する力学的特性を有するコスト的に有利な軟質ポリプロピレン樹脂が得られる。

これらの軟質ポリプロピレン樹脂は、溶融特性にも優れていて、押出成形性のみでなく、射出成形性も良好であり、例えば自動車分野におけるバ

ンパーや土木・建築分野における建材用シートや止水材などの材料として好適に用いられる。

## 4. 図面の簡単な説明

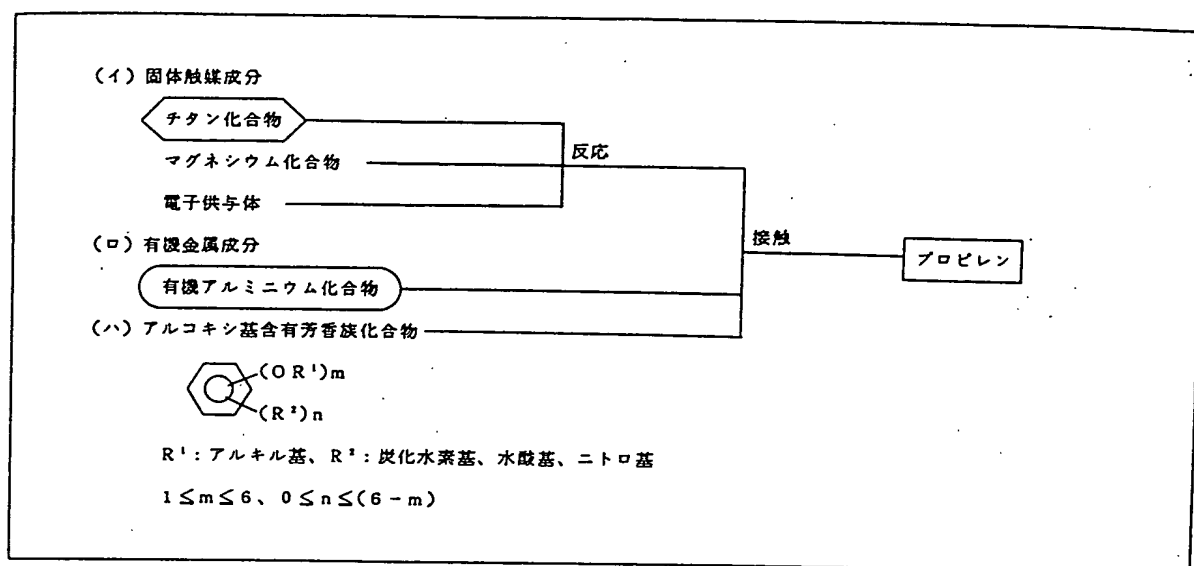
第1図は本発明の軟質ポリプロピレン樹脂における(A)成分のアタクチックポリプロピレンの製造方法の1例のフローチャートであり、第2図及び第3図は本発明の軟質ポリプロピレン樹脂の製造方法の異なる例のフローチャートである。

特許出願人 出光石油化学株式会社  
代理人 弁理士 久保田 藤 郎

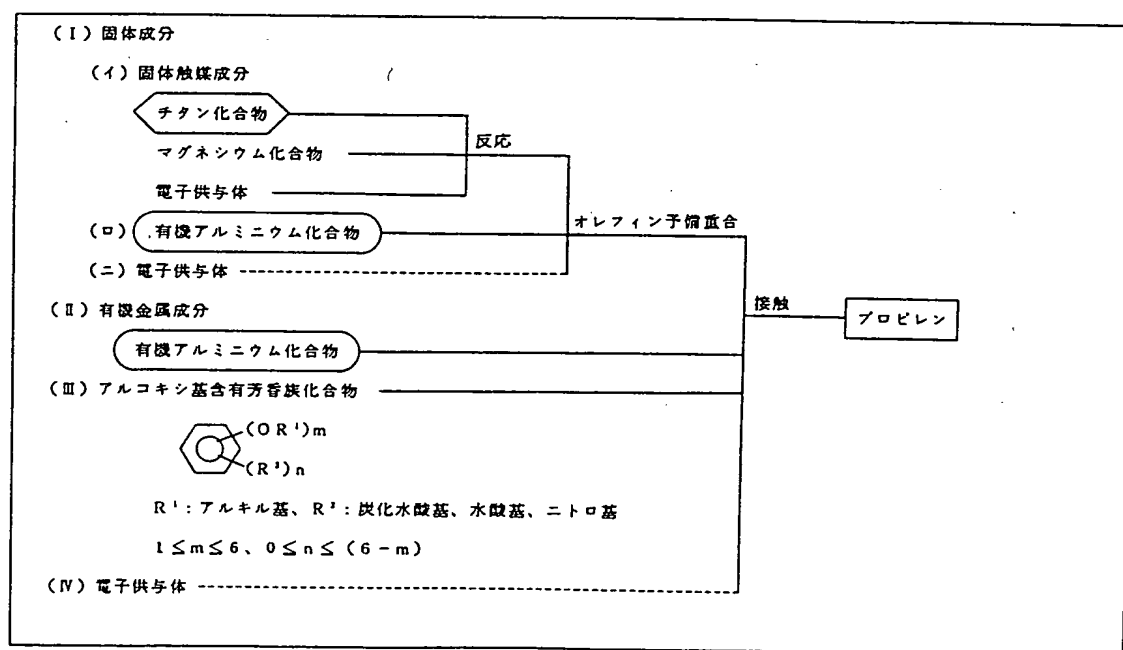




## 第 1 図



## 第 2 図



## 第 3 図

